

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-104605

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl.

A01N 59/16

A01N 25/04

A01N 25/08

A01N 25/12

A01N 25/30

A01N 59/20

(21)Application number : 06-264397

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1994

(72)Inventor : KINO KATSUHIRO
TANAKA ATSUSHI
OHAMA KOICHI

(54) ANTIBACTERIAL AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an antibacterial agent excellent in transparency of a colloidal solution, and capable of improving wettability of a solid surface and having excellent adhesiveness to a resin formed article, a fiber, etc., when it contains a surfactant.

CONSTITUTION: This antibacterial agent is an antibacterial inorganic-oxide colloidal solution composed of an antibacterial metal component, preferably silver, copper or zinc and dispersed fine particles consisting of an inorganic oxide excluding the antibacterial metal component, e.g. SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ or ZrO₂. In the antibacterial colloidal solution, the concentration of solid component is 1.0wt.% and the transmission at the wave length of 500nm is ≥50%, preferably ≥70%. The content of the antibacterial metal component is 0.1-25wt.%, preferably 0.1-15wt.% based on the solid component in terms of oxide. Preferably, the fine particles (colloidal particle) have an average particle diameter of 5-250nm and the ratio of the particles having particle diameters within the range of an average particle diameter ± 30% in particle diameter distribution is ≥70wt.%. The antibacterial agent is preferably compounded with a surfactant and the surface tension of the antibacterial agent is preferably ≤ 40dyne/cm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3095960

[Date of registration] 04.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-104605

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 59/16	A			
	Z			
25/04	1 0 2			
25/08				
25/12	1 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-264397	(71) 出願人	000190024 触媒化成工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月5日	(72) 発明者	城野 勝博 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒 化成工業株式会社若松工場内
		(72) 発明者	田中 敦 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒 化成工業株式会社若松工場内
		(72) 発明者	大浜 孝一 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒 化成工業株式会社若松工場内
		(74) 代理人	弁理士 石田 政久

(54) 【発明の名称】 抗菌剤

(57) 【要約】

【構成】 抗菌剤中の抗菌性金属成分の量は、固形分を基準として酸化物換算で0.1～25重量%の範囲内であることが望ましい。光透過率とは、厚さ1cmの水に於ける波長500nmの光の透過率を100%とした場合に於いて、厚さ1cmの固形分の濃度が1.0重量%の抗菌性無機酸化物コロイド溶液に於ける同波長光の透過率の相対値をいう。光透過率は60%以上が好ましく、70%以上であれば更に好ましい。コロイド溶液に含有される界面活性剤としては、コロイド溶液の分散媒が水の場合には、アニオン界面活性剤や両性界面活性剤などが好適である。

【効果】 コロイド溶液の透明性が優れており、また、界面活性剤を含有する場合には、固体表面の濡れ性を改善し、樹脂成形物、繊維などへの密着性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される微粒子が分散してなる抗菌性無機酸化物コロイド溶液であって、固形分濃度が1.0重量%の該コロイド溶液の波長500nmにおける光透過率が50%以上であることを特徴とする抗菌剤。

【請求項2】 界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1記載の抗菌剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は抗菌剤に関し、特に、樹脂、塗料、繊維または化粧品などに添加または塗布して抗菌性、防黴性、消臭効果を発揮する抗菌剤に関するものである。

【0002】

【従来技術およびその問題点】従来、例えば、特開平2-225402号公報等には、ゼオライトやシリカゲル、酸化チタンなどの粉末に抗菌性を有する金属成分を担持した抗菌性組成物が知られている。

【0003】しかしながら、従来公知の粉末状の抗菌性組成物には、次のような問題点があった。

① 樹脂、塗料、繊維、化粧品などに添加したときの分散性が悪く、また、樹脂成形物、繊維などへの密着性が悪い。

② 抗菌性が効果的に発現しにくく、所望の抗菌活性を得るためには、多量の抗菌性組成物を添加する必要がある。

【0004】③ 添加量が多くなると粉末の凝集が生じ易く、また、金属成分の含有量が多くなるので、銀などの抗菌性金属成分を用いた組成物では変色が起こる。

④ 繊維の原料樹脂に抗菌性組成物を混合して紡糸する場合には、粒子径の大きい粉末状の組成物では糸切れを引き起こす原因となる。

⑤ 樹脂などの材料の表面に粉末状の抗菌性組成物を含有する塗料を塗布して塗膜を形成し、抗菌性を付与する場合には、塗膜が厚くなり膜強度の低下を生じ、また、剥離が起きやすい。さらに透明性が要求される場合には適用できない。

【0005】そこで、本願の発明者等は特願平2-74088号（特開平3-275627号）により、無機のおキソ酸の塩の金属イオンを、抗菌性を有する金属イオンでイオン交換してなる新規な抗菌性組成物を提案したが、前述の問題点を解決する上で必ずしも満足のいくものではなかった。

【0006】また、特開平1-258792号公報には、アルミナゾル中の酸化アルミニウムの表面に、抗菌作用を有する金属又はその化合物が付着した抗菌性を有するアルミナゾルを含有する抗菌剤が提案されている。当該発明はアルミナゾルの有する塗膜形成機能を利用し

て、上記問題点⑤の膜強度等については解消したもののようであるが、透明性や①～④に掲げた問題点は依然として残されていた。

【0007】さらに、特開平4-321628号公報には、抗菌性の高い銀コロイド粒子からなる抗菌剤が提案されているが、該コロイド溶液は灰褐色に着色しており、透明性に欠け、また、銀成分そのものがコロイド粒子であるため、凝集し易く安定性に欠けるという問題点を有している。

10 【0008】

【発明の目的】本発明は、前述の様な粉末状の抗菌性組成物に特有な問題点を解決した上で、新規な透明性に優れた抗菌性無機酸化物コロイド溶液からなる抗菌剤を提供することを目的とする。また、本発明は固体表面の濡れ性を改善し、樹脂成形物、繊維などへの密着性に優れた抗菌性無機酸化物コロイド溶液からなる抗菌剤を提供することを目的とするものである。

【0009】

【発明の概要】本発明の抗菌剤は、抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される微粒子が分散してなる抗菌性無機酸化物コロイド溶液であって、固形分濃度が1.0重量%の該コロイド溶液の波長500nmにおける光透過率が50%以上であることを特徴とするものである。本発明の抗菌剤は、界面活性剤を付随的に含有することが好ましい。

【0010】

【発明の具体的な説明】本発明に係る抗菌剤は、抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される微粒子（コロイド粒子）が分散したコロイド溶液であって、抗菌性金属成分は、無機酸化物と混合物または化合物の形でコロイド粒子を形成するか、あるいは、無機酸化物コロイド粒子の表面に結合している。抗菌性金属成分としては、通常知られている抗菌性金属成分を用いることができ、例えば、銀、銅、亜鉛、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、水銀などが例示される。特に、銀、銅、亜鉛から選択される1種以上の抗菌性金属成分は、抗菌作用、変色及び人体に対する安全性などの観点から好ましい。

【0011】抗菌性成分としての銅イオンは青色を呈するが、銀イオンはそもそも無色である。しかし、銀イオンは光化学反応や酸化作用により金属銀の凝集体あるいは酸化物となり、褐色または黒色に変色する。特に紫外線の光化学反応による銀成分の変色を防止するためには、チタン、ジルコニウム、セリウム、亜鉛などを銀成分と組合わせて使用することが望ましい。これは、チタン、ジルコニウム、セリウムおよび亜鉛成分が紫外線吸収剤として作用して、銀成分の変色を防止する効果を有しているからである。

【0012】本発明に係る抗菌剤中の抗菌性金属成分の量は、固形分を基準として酸化物換算で0.1～25重

量%の範囲内であることが望ましい。抗菌性金属成分が0.1重量%よりも少ない場合は、抗菌作用が十分に発現しない。また、抗菌性金属成分を25重量%よりも多くしても、25重量%の場合と比較して抗菌性作用に大差がなく、また、銀成分などでは、結合量が多くなると変色しやすい。好ましい抗菌性金属成分の量は、酸化物換算で0.1~15重量%の範囲である。

【0013】一方、本発明の抗菌性金属成分以外の無機酸化物としては、一般に知られているコロイド溶液を構成する無機酸化物を挙げることができ、無機酸化物コロイド粒子としては、単一または複合酸化物コロイド粒子、あるいはこれらの混合物を用いることが可能である。

【0014】単一の酸化物コロイド粒子としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 WO_3 、などが例示され、複合酸化物コロイド粒子としては、前記各酸化物と他の無機酸化物の複合酸化物コロイド粒子、例えば、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、などを挙げることができる。

【0015】抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される微粒子（コロイド粒子）は、その平均粒子径が3~500nm、好ましくは5~250nmの範囲にあり、かつ、その粒子径分布が平均粒子径 $\pm 30\%$ の粒子径の範囲に占める割合が50%以上、好ましくは60%以上、更に好ましくは70%以上であることが望ましい。

【0016】該コロイド粒子の平均粒子径が500nmよりも大きい場合には、抗菌性無機酸化物コロイド溶液の透明性は悪くなる傾向にあり、平均粒子径が3nmよりも小さい場合には、抗菌性無機酸化物コロイド溶液は安定性に欠け、ゲル化し易くなる。

【0017】更に、該コロイド粒子の粒子径分布が平均粒子径 $\pm 30\%$ の粒子径の範囲に占める割合が50%よりも小さい場合には、粒子径分布はブロードになり、該コロイド溶液の透明性は悪くなる傾向にあり、また、該コロイド溶液から調製した塗料を、樹脂などの材料の表面に塗布して塗膜を形成する際、膜の均一性が悪くなるので、そのような用途には適当でない。

【0018】本発明の抗菌剤は、該コロイド溶液の固形分濃度が1.0重量%の際の、波長500nmにおける光透過率が50%以上であることを特徴とする。ここで、光透過率とは、厚さ1cmの水に於ける波長500

nmの光の透過率を100%とした場合に於いて、厚さ1cmの固形分の濃度が1.0重量%の抗菌性無機酸化物コロイド溶液に於ける同波長光の透過率の相対値をいう。

【0019】抗菌性無機酸化物コロイド溶液の前記光透過率が50%よりも小さい場合には、該コロイド溶液から調製した塗料を樹脂成形物などの材料の表面に塗布した際に、形成される塗膜の透明性が悪くなるので好ましくない。また、特に繊維製品に抗菌性を付与する用途に使用する場合には、製品の模様や色彩などが損なわれるので好ましくない。本発明の抗菌剤は、該光透過率が好ましくは60%以上、更に好ましくは70%以上であることが望ましい。

【0020】本発明の抗菌剤では、抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される微粒子が分散してなる抗菌性無機酸化物コロイド溶液は、当該コロイド溶液中の抗菌性金属成分の重量をA、該コロイド溶液を超遠心分離処理して遊離した抗菌性金属成分の重量をBとしたとき、 B/A で表される抗菌性金属成分の結合力指数(I)の値が 1.0×10^{-3} 以下であることが望ましい。

【0021】前記結合力指数(I)は、次の方法により求める。すなわち、抗菌性無機酸化物コロイド溶液中の抗菌性金属成分の重量をプラズマ発光分光分析装置により、金属原子を定量して求め、次いで、所定量の該抗菌性無機酸化物コロイド溶液を回転数45,000rpmの超遠心分離機にて1時間処理して固形分と溶液に分離し、この分離された溶液中に含まれる抗菌性金属成分の金属原子をプラズマ発光分析装置で定量して、遊離した抗菌性金属成分の重量とする。

【0022】結合力指数(I)が 1.0×10^{-3} より大きい場合には、抗菌性金属成分の無機酸化物コロイド粒子への結合力が弱いため、抗菌性無機酸化物コロイド溶液の溶媒中に抗菌性金属成分が溶出しやすく、該微粒子を塗料組成物中に含有させ、塗膜を形成せしめた際に抗菌効果の持続性に劣り、また、抗菌性金属成分として銀を用いた場合には変色の原因となることもある。抗菌性金属成分の結合力指数(I)は、好ましくは 5.0×10^{-4} 以下、特に、 1.0×10^{-4} 以下であることが望ましい。抗菌性金属成分が2種以上の場合には、それぞれの抗菌性金属成分の結合力指数が 1.0×10^{-3} 以下であることが望ましい。

【0023】上記抗菌性無機酸化物コロイド溶液の中でも、特に、微粒子が抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物との複合酸化物から構成されるものは、前記結合力指数(I)の値が小さく、前記光透過率の値が大きく、かつ、高い抗菌力を有するので好適である。該複合酸化物の微粒子が分散した抗菌性無機酸化物コロイド溶液は、例えば、特開平5-132309号公報に記載された複合酸化物コロイド溶液の製造方法に準

じて調製することができる。即ち、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基の珪酸塩と、アルカリ可溶の無機化合物と、抗菌性金属成分の水溶液とを、pH10以上のアルカリ水溶液中に同時に添加し、抗菌性金属成分と複合酸化物を形成した無機酸化物コロイド粒子を生成させる方法である。

【0024】また、特開昭63-270620号公報に記載された製造方法に準じて調製することもできる。即ち、含水チタン酸のゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて得られるチタン酸水溶液と抗菌性金属成分の水溶液とを、必要に応じてケイ素化合物および／またはジルコニウム化合物等の存在下で加熱処理して、抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される複合無機酸化物微粒子が分散したコロイド溶液を調製する方法である。

【0025】上記方法で得られた抗菌性無機酸化物コロイド溶液の分散媒である水は、通常の方法で、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、トルエン、メチルエチルケトンなどの有機溶媒と置換して、有機溶媒を分散媒とする抗菌性無機酸化物コロイド溶液とすることもできる。

【0026】また、本発明において前記コロイド溶液の濃度は、通常使用に適したコロイド溶液の濃度に調節可能であるが、コロイド溶液の安定性から言えば、酸化物として1〜30重量%の範囲とすることが好ましい。該コロイド溶液は、限外濾過膜などを用いる公知の方法により所望の濃度に調整される。

【0027】更に、本発明に係る抗菌剤は、前述の抗菌性無機酸化物コロイド溶液に界面活性剤が付随的に含有されることが望ましい。界面活性剤は、該コロイド溶液の安定性を著しく害するものでなければどのような種類のものでも使用可能であり、例えば、抗菌性無機酸化物コロイド溶液の分散媒が水の場合には、アニオン界面活性剤や両性界面活性剤などが好適である。

【0028】アニオン界面活性剤としては、オレイン酸カリセッケン、脂肪酸ソーダセッケンなどのセッケン類、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルフォコハク酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、アルキルリン酸カリウム、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリカルボン酸、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、などが例示される。

【0029】両性界面活性剤としては、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどのアミノ酸誘導体、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエー

テル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、などが例示される。

【0030】抗菌剤中に含有される界面活性剤の量は、0.001〜1.0重量%の範囲にあることが望ましい。抗菌剤中の界面活性剤の含有量が、0.001重量%よりも少ない場合には、後述する界面活性剤の添加効果が現れず、また、含有量を1.0重量%より多くしても、その添加効果は変わらないので経済的でない。界面活性剤を含有する抗菌性無機酸化物コロイド溶液からなる抗菌剤は、樹脂成形物や繊維などの材料と接触させた際に、材料表面の濡れ性が改善され、分散性や密着性が非常に良くなる。抗菌剤の分散性や密着性の改善は、特に疎水性の材料に対して効果的である。界面活性剤を含有する本発明の抗菌剤では、その表面張力が45 dyne/cm以下、好ましくは40 dyne/cm以下であることが望ましい。表面張力が45 dyne/cmよりも大きい場合には、前記材料に対する濡れ性の改善効果が小さくなる。

【0031】本発明の抗菌剤は、次に示すような種々の用途に適用することができる。

(1) 繊維への適用

各種の繊維に対して抗菌性、防カビ性または防臭性を付与することができる。繊維としては、天然繊維（綿、羊毛、絹、麻、パルプなど）、半合成繊維（レーヨン、キュプラ、アセテートなど）、合成繊維（ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリルニトリル、ポリフッ素など）、または、無機繊維（ガラス、セラミックスなど）を挙げることができる。これらの繊維への抗菌性の付与は、繊維と本発明の抗菌剤を接触させた後、水洗、乾燥する方法、あるいは、繊維に本発明の抗菌剤をスプレーする方法など、公知の方法により行うことができる。

【0032】抗菌性付与の対象となる繊維としては、原料繊維、中間繊維製品、および最終繊維製品のいずれもが対象となる。最終繊維製品としては、例えば、一般衣料品（ブラウス、スカート、ワイシャツ、ズボン、ドレス、セーター、カーディガン、エプロン、ユニホーム、パンツ、ストッキング、ソックス、パンティストッキング、ブラジャー、ガードル、和装品、足袋、芯地、帯芯地など）、身回品（ハンカチ、スカーフ、帽子、手袋、時計バンド、カバン、手提げ袋、靴、履物、靴敷物など）、インテリア用品（カーテン、ブラインド、カーペット、マット、テーブルクロス、トイレタリー用品、カーシートカバーなど）、日用雑貨品（タオル、ふきん、モップ類、テント、寝袋、ぬいぐるみ、フィルター、ブラシなど）、寝具類（毛布、敷布、タオルケット、寝装カバー、布団側地、中綿など）、病院内で使用される製品（看護婦などが着用する白衣、手術用着衣、マスク、

オムツ、オムツカバーなど)、漁業用具(ロープ、漁網など)などが挙げられる。

【0033】本発明の抗菌剤、特に界面活性剤を含有する抗菌剤は、繊維とのなじみ性に優れているので、上記最終繊維製品を洗濯した後、すすぎ洗時に該抗菌剤を添加して抗菌性を手軽に付与することができる。

【0034】(2)樹脂、ゴムへの適用

本発明の抗菌剤は、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、ゴムに抗菌性、防カビ性または防臭性を付与することができる。樹脂の種類としては、例えば、フェノール系樹脂、ユリア系樹脂、メラミン系樹脂、アルキッド系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ケイ素系樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリフッ化ビニル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルホルマール系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、塩化ポリエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、エチルセルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース等の樹脂が挙げられる。また、ゴムの種類としては天然ゴム、イソブレン系ゴム、アクリロニトリル系ゴム、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴム、ブチル系ゴム、スチレン系ゴム、クロロブレン系ゴム、クロルヒドリン系ゴム、ポリオレフィン系ゴム、ウレタン系ゴム、多硫化ゴム、シリコーン系ゴム、フッ素系ゴム、フロロシリコーン系ゴム等のエラストマーやゴムが挙げられる。

【0035】これらの樹脂またはゴムに抗菌性を付与するには、原料に本発明の抗菌剤を添加して抗菌性樹脂あるいは抗菌性ゴムを得る方法、マスターバッチ用樹脂に該抗菌剤を添加する方法、樹脂成形品と加温下に該抗菌剤を接触させる方法、あるいは、樹脂成形品に該抗菌剤を塗布する方法など、公知の方法により行うことができる。

【0036】樹脂成形品としては、板、ロッド、パイプ、チューブ、フィルム、シート、容器、発泡体、その他各種の成形品または複合成形品が挙げられる。樹脂成形品の具体例としては、室内装備品(床材、壁材、便座、浴槽、洗面台、流し台、テーブル等)、台所用品(茶碗、コップ、箸、スプーン、弁当箱、トレイ、水筒等の樹脂製食器類、まな板、飲料容器、冷蔵庫内容器等)、身回り品(櫛、髭剃り道具、ブラシ、イヤホン、眼鏡のフレーム等)、育児用品(玩具、哺乳瓶、おしゃぶり等)、日用雑貨品(バケツ、ホース、ごみ箱、塵取り器、一般容器等)、包材(ごみ袋、包装用フィルム等)、自動車内装品(ハンドル、シート等)、不特定多数の人が手に触れるもの(乗物の吊り革やその把持部、

待合室の椅子やベンチ、手すり、各種押しボタン、スイッチ、コンセント、蛇口のcock、電話受話器、パチンコ台等)、医療関係用品(病院内食器類、注射器、聴診器、手術用手袋、点滴瓶、カテーテル、医療機器樹脂部品等)、文房具系器具類(ボールペン、鉛筆、定規、CD盤、レコード盤、ビデオテープ等)、電気・電化製品(冷蔵庫、皿洗浄機、洗濯機、掃除機、エアコン、テレビ、電子計算機、パソコン等)などが挙げられる。

【0037】(3)塗料への適用

10 各種塗料(コーティング組成物)に抗菌性、防カビ性、防臭性または防藻性を付与することができる。これらの抗菌性塗料は、抗菌剤と、塗膜形成剤と、必要に応じて溶剤とからなり、抗菌性塗料の種類として、油性塗料、酒精塗料、セルロース塗料、合成樹脂塗料、水性塗料、ゴム系塗料などを挙げることができる。当該抗菌性塗料は、抗菌剤をこれらの塗膜形成剤や溶剤中に添加したり、その他塗料組成物の製造工程、あるいは塗膜を形成する任意の工程で添加混合して調製される。塗膜形成剤としては、通常、天然樹脂、ゴム質、合成樹脂などが使用され、溶剤としては、通常、水、植物油、アルコール類、石油類、エステル類、ケトン類などが使用される。

【0038】(4)その他の分野への適用

本発明の抗菌剤は、家屋の建築材料、建具材(壁紙、襖、障子、畳等)、セラミックス類(タイル、陶器、磁気等)、革類製品(鞆、靴、毛皮、サイフ、定期入れ等)、木製品(机、戸棚、タンス、床板、天井板、内装材等)、紙製品(ティッシュペーパー、ダンボール紙、紙コップ、紙皿等)、ガラス製品(花瓶、水槽等)、金属製品(サッシ、ケトル、カーエアコン等)などに抗菌性、防カビ性または防臭性を付与することができる。また、本発明の抗菌剤は、浄水器、ブールの水などの水処理剤、化粧品材料、切花延命剤、植物の病害防止、防藻塗料、防錆塗料、猫砂などの防臭剤、水虫等の予防剤、あるいは、印刷用インキ、各種フィルター、ランなどの苗床用品などにも使用することができる。

【0039】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。

【0040】実施例1

40 〔抗菌性無機酸化物コロイド溶液の調製〕硫酸チタンを純水に溶解し、 TiO_2 として1.0重量%を含む水溶液を得た。この水溶液を攪拌しながら、28重量%アンモニア水を徐々に添加し、白色のスラリーを得た。このスラリーを濾過、洗浄し、含水チタン酸のケーキを得た。このケーキ31.4gに水溶液濃度が1.0重量%になるように純水を加えて希釈し、更に33重量%過酸化水素219.8gを加えた後、80℃で14時間加熱し、過酸化水素を加熱分解させ、 TiO_2 として1.0重量%の溶液3136gを得た。このチタン酸溶液は黄褐色透明で、pHは8.2であった。

【0041】次いで、酸化銀0.64gを28重量%アンモニア水20g、純水350g中で溶解して、銀のアンミン錯塩水溶液とし、この水溶液に20重量%のシリカゾル38.7gを加えた後、炭酸ジルコニウムアンモニウム15.4gを純水170gに溶解したものを添加した。この混合水溶液を前記のチタン酸溶液に加え、150℃で24時間加熱して、コロイド粒子を生成させた後、限外濾過膜で洗浄して銀成分を酸化物として1.3重量%含む複合酸化物コロイド溶液を得た。

【0042】このコロイド溶液のpHは7.5で、固形分濃度は1.0重量%であった。このコロイド溶液のコロイド粒子の平均粒子径は24.3nmであり、平均粒子径±30%の粒子径の範囲に占める割合は72%であった。また、コロイド溶液の銀成分の結合力指数(I)の値は、 0.6×10^{-4} であった。このコロイド溶液の固形分濃度1.0重量%における、波長500nmの光透過率を分光光度計(日立製作所製、U-2000)を用いて測定した結果、光透過率は76.3%であった。また、このコロイド溶液の表面張力は、50.3dyne/cmであった。なお、表面張力は、自動表面張力計(協和界面科学(株)製、CBVP-A3型)を用いて25℃の液温で測定した。なお、このコロイド溶液は、3ヶ月間放置しても沈殿物の生成は見られなかった。

【0043】実施例2

実施例1で得られた固形分濃度が1.0重量%の抗菌性無機酸化物コロイド溶液100gに対して、界面活性剤(花王(株)製、T-P)を0.2gの割合で添加し、十分に攪拌して界面活性剤を含有する抗菌性無機酸化物コロイド溶液を得た。このコロイド溶液のコロイド粒子径、粒子径分布、銀成分の結合力指数(I)および光透過率の値は、それぞれ実施例1のコロイド溶液の値と変わらなかったが、表面張力は22.3dyne/cmと低下した。また、実施例1のコロイド溶液と同様に安定であった。

【0044】実施例3

*

死滅率(%)

試料	大腸菌	葡萄状球菌	耐候性	変色性
綿布地	100	100	○	○
ポリエステル布地	98.9	99.5	○	○
ABS樹脂板	99.6	100	○	○

【0050】

※

死滅率(%)

試料	大腸菌	葡萄状球菌	耐候性	変色性
綿布地	100	100	○	○
ポリエステル布地	99.6	100	○	○
ABS樹脂板	100	100	○	○

【0051】

【発明の効果】本発明の抗菌剤は、抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される微粒子が分散してなる抗菌性無機酸化物コロイド溶液であっ

*【抗菌性評価試験】実施例1および実施例2で得られた抗菌剤を用いて、次の方法で調製した試料について抗菌性評価試験を行った。実施例1および実施例2の各抗菌剤(固形分濃度1重量%)1000gを50℃に加温し、この中に綿の布地30g、ポリエステルの布地30g、ABS樹脂板(100×100×3mm)をそれぞれ10分間入れて浸漬した。その後、布地は130℃で10分間、樹脂板は60℃で10分間乾燥して試料とした。

10 【0045】(1) 抗菌力試験

大腸菌および黄色葡萄状球菌を生理食塩水中に懸濁させ、その30μlを30×30mmに切断した各試料面に滴下し、28℃で24時間放置後、生菌数を測定して式1により死滅率を求めた。実施例1の抗菌剤を用いた試料の結果を表1に示し、実施例2の抗菌剤を用いた試料の結果を表2に示す。

【0046】

【式1】死滅率(%) = $100 \times (\text{初期生菌数} - 24 \text{時間後の生菌数}) / \text{初期生菌数}$

20 【0047】(2) 耐候性試験

ウェザーメーター(ガス試験機器(株)製)を用いて100時間の耐候試験を行い、試料の変色度合いを観察した。

○・・・変色が見られないもの

△・・・変色が僅かに見られるもの

×・・・変色が見られるもの

【0048】(3) 変色性試験

各々の試料の一部を太陽光のもとで乾燥し、この乾燥過程で紫外線のために遊離Agイオンが還元されてAgとなり、褐色乃至黒色に変化する度合いを観察した。

○・・・変色が見られないもの

△・・・変色が僅かに見られるもの

×・・・変色が見られるもの

【0049】

【表1】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

※ ※【表2】

て、前記した固有の光透過率を有しているため透明性に優れている。また、界面活性剤を含有する本発明の抗菌剤は、固体表面の濡れ性を改善し、樹脂成形物、繊維などへの密着性に優れるという顕著な効果を有している。

従って、前記した様々な用途の抗菌剤として好適であ * * る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

A 0 1 N 25/30

59/20

Z

【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成 1 1 年（1 9 9 9）5 月 1 8 日

【公開番号】特開平 8 - 1 0 4 6 0 5

【公開日】平成 8 年（1 9 9 6）4 月 2 3 日

【年通号数】公開特許公報 8 - 1 0 4 7

【出願番号】特願平 6 - 2 6 4 3 9 7

【国際特許分類第 6 版】

A01N 59/16

25/04 102

25/08

25/12 101

25/30

59/20

【 F I 】

A01N 59/16 A

Z

25/04 102

25/08

25/12 101

25/30

59/20 Z

【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 1 1 月 1 3 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される微粒子が分散してなる抗菌性無機酸化物コロイド溶液であって、固形分濃度が 1. 0 重量%の該コロイド溶液の波長 5 0 0 n m における光透過率が 5 0 % 以上であることを特徴とする抗菌剤。

【請求項 2】 抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される微粒子が分散してなる抗菌性無機酸化物コロイド溶液であって、該微粒子の平均粒子径が 3 ~ 5 0 0 n m の範囲にあり、かつ、その粒子径分布が平均粒子径 \pm 3 0 % の粒子径の範囲に占める割合が 5 0 % 以上であることを特徴とする抗菌剤。

【請求項 3】 界面活性剤を含有することを特徴とする

請求項 1 または請求項 2 記載の抗菌剤。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 9

【補正方法】変更

【補正内容】

【 0 0 0 9 】

【発明の概要】本発明の抗菌剤は、抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される微粒子が分散してなる抗菌性無機酸化物コロイド溶液であって、固形分濃度が 1. 0 重量%の該コロイド溶液の波長 5 0 0 n m における光透過率が 5 0 % 以上であることを特徴とするものである。また、本発明の抗菌剤は、抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される微粒子が分散してなる抗菌性無機酸化物コロイド溶液であって、該微粒子の平均粒子径が 3 ~ 5 0 0 n m の範囲にあり、かつ、その粒子径分布が平均粒子径 \pm 3 0 % の粒子径の範囲に占める割合が 5 0 % 以上であることを特徴とするものである。本発明の抗菌剤は、界面活性剤を付随的に含有することが好ましい。